

# Закон діючих мас: термодинамічний шлях

- Для розглянутої реакції  $aA + bB \leftrightarrow dD + eE$  розрахуємо змінення енергії Гіббса:

$$\Delta G = G_{\text{кін}} - G_{\text{вих}} = (G_D + G_E) - (G_A + G_B) = d\mu_D + e\mu_E - a\mu_A - b\mu_B.$$

Враховуючи, що  $\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln P$ , отримуємо:

$$\Delta G = d\mu_D^0 + d \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_D + e\mu_E^0 + e \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_E - a\mu_A^0 - a \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_A - b\mu_B^0 - b \cdot R \cdot T \cdot \ln P'_B.$$

де  $P'_A, P'_B, P'_D$  і  $P'_E$  – парціальні тиски компонентів А, В, D і E у довільний момент часу (ці тиски у міру проходження реакції змінюються: зменшуються для речовин А та В і збільшуються для речовин D та E).

# Закон діючих мас: термодинамічний шлях

- Алгебраїчна сума стандартних значень хімічних потенціалів є стандартним зміненням енергії Гіббса хімічної реакції  $\Delta G^0$  і з урахуванням цього

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

- Якщо хімічна реакція досягла стану рівноваги, то енергія Гіббса реакції дорівнює нулю:  $\Delta G = 0$ , тому

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

- Тут  $P_A, P_B, P_D, P_E$  – уже не довільні парціальні тиски, а парціальні тиски речовин А, В, D, Е у момент установаження рівноваги, тобто постійні для даних умов величини. Отже, величина під знаком логарифма є величиною постійною не залежить від тиску в системі, а лише від температури. Вона позначається  $K_p$  і називається **константою хімічної рівноваги**:

$$K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

# Ізотерма хімічної реакції (I)

- З урахуванням одержаного рівняння маємо співвідношення

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p$$

Остаточно для енергії Гіббса даної хімічної реакції можна записати

$$\Delta G = -RT \left( \ln K_p - \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right)$$

- Отримане співвідношення називається **рівнянням ізотерми хімічної реакції Вант-Гоффа**. За цим рівнянням можна розрахувати змінення енергії Гіббса для перетворення вихідних речовин у продукти при  $P, T = \text{const}$ . Якщо відома константа рівноваги хімічної реакції, легко оцінити знак виразу в дужках у правій частині рівняння. Якщо перший член виразу більший від другого, то реакція буде проходити самодовільно зліва направо, оскільки для цього процесу  $\Delta G < 0$ . У протилежному випадку самодовільною буде зворотна реакція.

# Закон діючих мас: константи рівноваги

Взаємозв'язок між хімічним потенціалом і складом хімічної системи надають відповідними константами з урахуванням варіативності опису рівноваги ( $K_p$  – парціальні тиски реагентів,  $K_p^{\sim}$  – відносні парціальні тиски,  $K_C$  – концентрації речовин,  $K_N$  – мольні частки речовин) :

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln p_i \quad K_p = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln \left( \frac{p_i}{K_p} \right) \quad K_p^{\sim} = \frac{P_D^d P_E^e}{P_A^a P_B^b}$$

$$\mu_i = \mu^0(T) + RT \ln c_i \quad K_C = \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b}$$

$$\mu_i = \mu^0(P, T) + RT \ln N_i \quad K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}$$



Мольна частка речовини ( $N_i$ ) - відношення числа молів речовини ( $n_i$ ) до загального числа молів всіх компонентів

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

# Взаємозв'язок між константами рівноваги

- Якщо при проходженні реакції не відбувається зміни кількості молів газоподібних речовин, то

$$K_c = K_p = K_N$$

Для реакцій, що супроводжуються зміною числа молів газоподібних речовин, значення констант рівноваги, надані різними способами, різняться.

Зв'язок між ними легко встановити з використанням **рівняння**

**Менделєєва-Клапейрона** для суміші ідеальних газів:

$$P_i = C_i RT \text{ та } P_i = N_i P_{\text{заг}}$$

де  $P_i$  – парціальний тиск даного газу, Па;  $T$  – температура, К;

$P_{\text{заг}}$  – загальний тиск в системі, Па;  $R$  – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль К);  $c_i$  і  $N_i$  – концентрація (моль/м<sup>3</sup>) і мольна частка,

# Взаємозв'язок між константами рівноваги

- В результаті перетворень одержане рівняння має вигляд:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = K_N(P_{\text{заг.}})^{\Delta n},$$

де  $\Delta n = n_2 - n_1$  – зміна числа моль газоподібних речовин у реакції ( $n_1$  – число моль вихідних речовин;  $n_2$  – число моль кінцевих речовин реакції). Числове значення константи рівноваги залежить від хімічної природи реагентів і температури, але не залежить від концентрації ( $P$ ,  $N$ ) реагуючих речовин.  $K_N$  залежить також від загального тиску в системі. Таким чином,  $K_p$  гетерогенного процесу містить парціальний тиск лише газоподібних учасників реакції.

- Значення константи хімічної рівноваги дозволяє відповісти на питання про напрямок перебігу хімічної реакції :
- якщо  $K > 1$ , то відповідно до рівняння ізотерми реакції можливе самодовільне проходження реакції зліва направо;
- якщо  $K < 1$ , то реакція буде проходити спонтанно у зворотному напрямку.

# Ізотерма хімічної реакції (II)

- Раніше отримане рівняння ізотерми хімічної реакції ґрунтувалось на аналізі зміни енергії Гіббса. Якщо реакція проходить в ідеальному розчині, тобто при  $V, T = \text{const}$ , то віддаленість реакції від рівноваги визначається енергією Гельмгольца  $\Delta F$ , і аналогічним шляхом можна отримати такі співвідношення:

$$\Delta F^0 = -RT \cdot \ln K_c = -RT \ln \frac{C_D^d C_E^e}{C_A^a C_B^b};$$
$$K_c = \frac{C_D^d C_F^f}{C_A^a C_B^b} \quad \Delta F = \Delta F^0 + RT \ln \frac{C_D'^d C_E'^e}{C_A'^a C_B'^b}$$

- $\Delta F^0$  – стандартна енергія Гельмгольца хімічної реакції.
- $K_c$  – константа хімічної рівноваги, виражена через рівноважні концентрації  $C_i$  речовин, а  $C'_i$  – концентрації речовин у довільний момент часу.

Останнє рівняння - **рівняння ізотерми хімічної реакції**.

# Ізотерма хімічної реакції

- Таким чином, рівняння ізотерми хімічної реакції дозволяє на підставі відомостей про нерівноважні парціальні тиски (концентрації) учасників хімічної реакції та значення константи рівноваги визначити напрямок хімічного процесу.
- Як підсумок визначимо, що за стандартними ізохорним та ізобарним потенціалами реакції можна розрахувати константу рівноваги реакції:

$$\Delta G^0 \equiv - RT \cdot \ln K_p$$

$$\Delta F^0 \equiv - RT \cdot \ln K_c$$



# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

- Для якісного визначення напрямку зрушення рівноваги в хімічній реакції використовують правило:  
**якщо система, що перебуває у стані рівноваги, зазнає впливу ззовні, тобто змінюються умови, за яких система перебувала у стані рівноваги, то у системі почнуться процеси, що послаблюють зовнішню дію.**

Це правило являє собою

**принцип Ле Шательє-Брауна.**

Розглянемо вплив концентрації, температури й тиску на зсув хімічної рівноваги.



Анрі-Луї Ле-Шательє  
(1850–1936 )



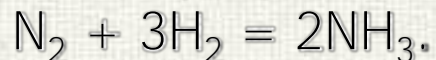
Фердинанд Браун

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

1. Із виразу для константи рівноваги  $K_C$  можна зробити висновок, що **збільшення концентрації** продуктів реакції ( D і E ) призведе до збільшення швидкості зворотної реакції, тобто рівновага зрушиться в напрямку утворення вихідних речовин. Збільшення концентрацій вихідних речовин призведе до зсуву рівноваги в напрямку проходження прямої реакції.

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

- 2. **При зміні загального тиску** в рівноважній суміші парціальні тиски всіх учасників реакції змінюються в однакову кількість разів. Якщо в реакції кількість молів газів не змінюється, то склад суміші залишиться рівноважним. Якщо кількість молів газів змінюється ( $\Delta n \neq 0$ ), то склад суміші в результаті змінення тиску стане нерівноважним і почнеться хімічна реакція, а напрямок зсуву рівноваги залежить від того, збільшилась чи зменшилась кількість молекул газів. Наприклад, усі учасники реакції – гази:



**Якщо збільшити тиск**, рівновага порушиться, і повинні початись процеси, що приведуть до зменшення тиску. Тиск пропорційний кількості молекул, тому в результаті прямої реакції кількість молекул газів зменшується, а в зворотній – зростає. Отже, загальний тиск зменшиться, якщо рівновага зрушиться в напрямку прямої реакції.

**При зменшенні загального тиску** рівновага зміститься в напрямку зворотньої реакції, що призводить до збільшення кількості газових молекул, тобто тиску.

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу: рівняння Планка

Якщо розглянути перебіг реакції за допомогою  $K_N$ :

$$K_N = \frac{N_E^e \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}$$

та надати зв'язок з  $K_p$ , а саме:  $K_p = K_N P^{-\Delta n}$ , то після логарифмування і диференціювання за величиною загального тиску при сталій температурі одержимо **рівняння Планка**

$$(\partial \ln K_N / \partial P)_T = -\Delta n / P = -\Delta V / RT$$

де  $\Delta V$  - зміна об'єму внаслідок реакції.

Таким чином, при  $\Delta n > 0$  підвищення тиску веде до зменшення  $K_N$ , тобто зменшення об'єму – у відповідності до принципу Ле-Шательє

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

3. Для встановлення напрямку зсуву рівноваги **при змінюванні температури** скористаємось рівнянням Гіббса-Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H + \left(\frac{d\Delta G}{dT}\right)_p$$

Підставимо в нього рівняння ізотерми реакції

$$\Delta G = -RT \left( \ln K_p - \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right)$$

Значення поточних тисків  $P'_i$  від температури не залежать, тому:

$$-RT \left( \ln K_p - \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right) = \Delta H + T \left[ -RT \left( \frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p - R \ln K_p + R \ln \frac{P_D'^d P_E'^e}{P_A'^a P_B'^b} \right]$$

або після скорочення

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

# Вплив зовнішніх умов на хімічну рівновагу

- Отримане рівняння має назву рівняння **ізобари хімічної реакції**

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

- Аналогічним шляхом отримуємо рівняння **ізохори хімічної реакції**:

$$\left(\frac{d \ln K_c}{dT}\right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

- Якщо відомі константа рівноваги при одній температурі і тепловий ефект реакції, то можна розрахувати константу рівноваги і при будь-якій температурі.